

特開平8-225304 英文アブストラクト

(優先権主張 DE 4440642)

TI- Fused salt process for hydrogen chloride oxidn. - involves dispersing catalytic salt melt in gas contg. hydrogen chloride and oxygen@;

PA- (FARB)_BAYER AG;

AU- <INVENTORS> DUMMERSDORF H; GESTERMANN F; HAERLE H; JUDAT H; KRICSFALUSSY Z; MINZ F; WALDMANN H; WIECHERS G;

PN- <BASIC> EP-711728 _A1_960515_9624;

PN- <EQUIVALENTS> DE 4440642 _A1_960515_9625; CA 2162641 _A_960515_9637;

AN- <PRIORITIES> DE 4440642 (941114);

AN- <APPLICATIONS> CA 2162641 (951110); EP 95117253 (951102);

LA- German;

AB- <BASIC> EP 711728 A

A process for oxidn. of HCl with O₂ in the presence of a salt melt is carried out by (a) using a salt melt contg. a metal salt, a melting point-lowering salt and opt. a promoter; (b) operating at 300-600 deg.C; (c) dispersing the salt melt in HCl- and O₂-contg. gas to provide contact times of 0.01-100 secs.; (d) cooling the reaction gas and separating HCl and H₂O from the reaction mixt.; (e) removing residual H₂O from the reaction gas with H₂SO₄; (f) compressing the resulting Cl₂-, HCl- and O₂-contg. gas mixt. to 2-10 bars, liquefying the Cl₂ by cooling and, opt. after further purification, separating the Cl₂; and (g) returning all or part of the remaining O₂-contg. gas to the reaction zone.

USE - Esp. for Cl₂ prodn. from HCl-contg. gas mixts. from chlorination and phosgenation processes, e.g. isocyanate and chlorobenzene prodn. processes.

ADVANTAGE - The process is extremely simple, has a high space-time yield and can be carried out with a low oxygen excess w.r.t. stoichiometry.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225304

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 1 B 7/04 | | | C 0 1 B 7/04 | A |
| B 0 1 J 27/055 | | | B 0 1 J 27/055 | M |
| 27/10 | | | 27/10 | M |
| 27/122 | | | 27/122 | M |

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-314664

(22) 出願日 平成7年(1995)11月8日

(31) 優先権主張番号 P 4 4 4 0 6 4 2. 8

(32) 優先日 1994年11月14日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390023607
 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
 BAYER AKTIENGESSELLS
 CHAFT
 ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
 クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 ハンス・ウルリヒ・ドゥメルスドルフ
 ドイツ51399プルシャイト・アホルンペー
 ク15アー

(72) 発明者 フリッツ・ゲステルマン
 ドイツ51377レーフエルクーゼン・ベルリ
 ナーシュトラーク83

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化水素の酸化方法

(57) 【要約】

【課題】 塩化水素の酸化方法。

【解決手段】 金属塩類、融点降下を引き起こす塩類および適宜助触媒を含む塩溶融物を用い、300から600℃の温度を用い、接触時間が0.01から100秒になるように、塩化水素と酸素を含む気体の中に該塩溶融物を分散させ、その反応ガスを冷却しそしてこの反応混合物から塩化水素および水を分離し、硫酸を用いて、その水の大部分および塩化水素のいくらかを実質的に取り除いた反応ガスから残存水を除去した後、その本質的に塩素と塩化水素と酸素が入っている気体混合物を2から10バールに圧縮し、冷却することで塩素を液化させ、そしてその残存している本質的に酸素を含む気体の全体または一部を反応ゾーンに再循環させると、特に有利な様式で、塩溶融物の存在下で酸素による塩化水素の酸化が起こって塩素が生じる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩溶融物の存在下で酸素を用いて塩化水素の酸化を生じさせる方法であって、

- 金属塩類、融点降下を引き起こす塩類および適宜助触媒を含む塩溶融物を用い、
- 300から600℃の範囲の温度を用い、
- 接触時間が0.01から100秒になるように、塩化水素と酸素を含む気体の中に該塩溶融物を分散させ、
- その反応ガスを冷却しそしてこの反応混合物から塩化水素および水を分離し、
- 硫酸を用いて、その水の大部分および塩化水素のいくらかを取り除いた反応ガスから残存水を除去した後、
- その本質的に塩素と塩化水素と酸素が入っている気体混合物を2から10バールに圧縮し、冷却することで塩素を液化させ、そして適宜さらなる浄化を受けさせた後、分離し、そして
- その残存している本質的に酸素を含む気体の全体または一部を反応ゾーンに再循環させる、ことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は塩化水素から塩素を製造する改良方法に関する。

【0002】有機化合物の製造で塩素を工業的に用いると多量の塩化水素が生じる。このように、例えば、プラスチックフォームおよび塗料の原料として用いられるイソシアネート類の製造では、イソシアネート1トン当たり0.58から1.4tの量で塩化水素が生じる。炭化水素、例えばベンゼンおよびトルエンなどの塩素化でも同様に多量の塩化水素が生じる。このように、クロロベンゼンの製造ではクロロベンゼン1トン当たり0.32tの塩化水素が生じる。

【0003】塩化水素の処分では多様な方法が知られている。このように、例えば、生じる塩化水素を塩酸水溶液に変換した後これを電気分解で塩素と酸素に分離することができる。このような方法は電気エネルギーを多量に必要とすると言った欠点を有する。電気分解を受けさせる塩化水素1トン当たり約1600KWh必要である。さらなる欠点は、電気エネルギーを供給してその電流を変流および整流する投資費用、特に電気分解セルの投資費用が高いことである。

【0004】この理由で、触媒の存在下で酸素を用いて塩化水素の酸化を化学的に生じさせる試みが既に行われた。この方法は無機化学のテキストブックの中で「デーコン方法」と呼ばれている（例えば「無機化学のテキストブック」Lehrbuch der anorganischen Chemie, Hollemann-Wiberg, 40-46版、1958、81および455頁参照）。このデーコン方法の利点は反応用エネルギーを外部から供給する必要がない点である。しかしながら、この方法の欠点は、反応が平衡点にまでしか進行し

ない点である。従って、このデーコン方法では必ずこの方法を実施した後まだ塩化水素と酸素が入っている混合物を分別する必要がある。

【0005】このようなデーコン方法の基本的欠点を2段階操作で矯正する試みも既に行われた。例えば、酸素および塩化水素を吸収するが別の実験条件下では、例えば温度を高くすると元の触媒を再生しながら再び塩素を放出する能力を有する触媒系、例えばCu(I)塩（米国特許第4119705号、2418931号、2418930号および2447323号を参照）または酸化バナジウム（米国特許第4107280号を参照）を用いることが記述されている。このような概念の利点は、酸素含有触媒と塩化水素とが反応する時に生じる反応水を第一段階で分離することができることで第二段階で高度に富裕化した塩素が得られる点である。この概念の欠点は、この2つの反応段階の間で触媒系を加熱および冷却する必要がありそして適宜この触媒系を1つの反応ゾーンから別の反応ゾーンに輸送する必要がある点である。その使用触媒の酸素放出能力が比較的低い（例えば1tの酸化バナジウム溶融物が放出し得る酸素は約10kgのみである）ことと組み合わせると、これは技術的にかなり複雑であることを意味しており、これが、デーコン方法が有する利点の大部分を消滅させている。

【0006】デーコン方法を一段反応で工業的に実施することに関して今日まで存在していた概念は満足されるものでない。デーコンが19世紀に行った、銅含有触媒をお入れた固定床反応槽を用いそして酸化剤として空気を用いる提案で得られるのは、非常に希薄で純度が低い塩素のみであり、これが利用できるのはせいぜい塩素漂白液の製造である（Chem. Eng. Progr. 44、657（1948）参照）。

【0007】改良技術、いわゆる「Oppauer方法」が開発された（ドイツ特許第857633号参照）。この技術では例えば塩化鉄(III)と塩化カリウムの混合物が用いられており、これは、約450℃の温度で溶融して反応媒体および触媒として働く。使用されている反応槽は、セラミック材料が内張りされているタワーであって、これの中心には内部パイプが組み込まれており、その結果として、その原料ガスの中に塩化水素と酸素を通すとその溶融している塩が循環する。しかしながら、この概念における顕著な欠点は空間-時間収率が非常に低いことである（1時間毎の溶融物1リットル当たりの塩素量は約15gである）。この理由で、Oppauerの方法は塩化水素の電気分解方法に比較して有利でない。

【0008】このように空間-時間収率が劣っていると、数多くのさらなる欠点、例えば溶融塩の固定容積が大きいこと、装置の容積が大きく、それに相応して投資費用が高いと共に維持費が高いことなどが伴う。その

上、このように多量の溶融物を熱管理することは、可能であるとしても温度の維持、加熱およびプラント停止期間に関して非常に劣っており、大型反応槽が示す熱慣性でそれが更に助長される。

【0009】上記欠点を回避する目的で、より低い温度、例えば400℃以下の温度で上記反応を実施することが提案された。しかしながら、このような温度でその溶融している銅塩から固体を分離するのは不可能である。従って、この塩溶融物を粒子状の不活性支持体、例えばシリカまたは酸化アルミニウムなどに取り付けて、流動床内で反応が実施された（英国特許第908 022号参照）。新しい提案では不活性支持体上に支持されているクロム含有触媒が推奨されており、そこでも400℃以下の温度が選択された（ヨーロッパ特許出願公開第184 413号参照）。

【0010】上記デーコン方法の問題を流動床技術で解決しようとする上記提案ではその全部において、その触媒の安定性が満足されるものでないこととその触媒が失活した後の処分が非常に複雑であることが大きな欠点となっている。加うるに、流動床技術では不可避免的に微細な粉じんが生じ、これをその反応混合物から除去するのが問題となる。更に、流動化した反応ゾーンでは堅い触媒を用いる必要があり、これによって磨食が増大し、これと反応混合物が引き起こす腐食とが組み合わさって、相当の技術的問題が生じると共に工業プラントの利用性が悪化する。

【0011】不活性支持体上で溶融させた塩を用いる、即ち400℃より高い温度で行う操作のさらなる欠点は、満足される反応率、結果として良好な空間-時間収率を得ることができるのは比較的高い酸素過剰量を用いた時のみであると言った点である。しかしながら、この場合、 CCl_4 または $SiCl_4$ などの如き溶媒を用いてその反応混合物を処理する必要がある（ドイツ特許出願公開第1 467 142号参照）。

【0012】従って、本目的は、上に示した変法、例えば二段塩溶融方法または一段Oppauer方法の欠点を有さない、溶融塩の系を触媒として利用する技術（これは、デーコン方法の流動床技術に比較して本質的に有利である）を用いた出来るだけ簡単な様式で酸素による塩化水素の酸化を高い空間-時間収率で可能にする方法を見付け出すことであった。更に、これに関連して、使用する酸素過剰量を化学量論的条件に比較して低くすることができるならば、これは有利であろう。

【0013】ここに、塩溶融物の存在下で酸素を用いて塩化水素の酸化を生じさせる方法を見出し、この方法は、

- 金属塩類、融点降下を引き起こす塩類および適宜助触媒を含む塩溶融物を用い、
- 300から600℃の範囲の温度を用い、
- 接触時間が0.01から100秒になるように、塩

化水素と酸素を含む気体の中に該塩溶融物を分散させ、
— その反応ガスを冷却しそしてこの反応混合物から塩化水素および水を分離し、

— 硫酸を用いて、その水の大部分および塩化水素のいくらかを取り除いた反応ガスから残存水を除去した後、

— その本質的に塩素と塩化水素と酸素が入っている気体混合物を2から10バールに圧縮し、冷却することで塩素を液化させ、そして適宜さらなる浄化を受けさせた後、分離し、そして

10 — その残存している本質的に酸素を含む気体の全体または一部を反応ゾーンに再循環させる、ことを特徴とする。

【0014】原則として、如何なる源の塩化水素も本発明に従う方法に供給可能であり、例えば如何なる塩化水素含有ガス混合物も供給可能である。塩素化およびホスゲン化で生じる如き塩化水素含有ガス混合物が好適である。上記塩化水素含有ガス流れは気体状態でか或は水の中に吸収させた塩酸水として本発明に従う方法に供給可能である。この塩化水素含有ガス流れには、その源に
20 応じて、恐らくは有機不純物、例えば一酸化炭素、カルボニルスルフィド、ホスゲン、並びに塩素化および未塩素化有機物、例えば種々のクロロベンゼン類などが入っているであろう。しばしば毒性を示す望ましくない塩素化された有機物が生じるのを最小限にする目的で、その使用すべき塩化水素中の有機不純物含有量をできるだけ低く保つのが一般に好都合である。これは、本質的に知られている様式、例えば水に吸収させおよび/または吸着剤、例えば活性炭に吸着させることなどによって実施可能である。

30 【0015】この必要とされる酸素はそのままか或は好適には不活性ガスとの混合物の状態で使用可能である。酸素含有量が90体積%以上のガスが好適である。

【0016】助触媒なしの塩溶融物は、例えば金属塩と融点降下を引き起こす塩との混合物であってもよい。金属塩は、この酸素を用いた塩化水素の酸化で触媒活性を示すか或は触媒活性を示さない塩であってもよい。

40 【0017】使用可能な金属塩は、例えば元素周期律表の主要族IからVおよび亜族IからVIIの金属の塩類である。アルミニウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛の塩類が好適である。バナジウム、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛の塩類が特に好適である。銅塩が非常に特に好適である。

50 【0018】融点降下を引き起こす塩は、例えば元素周期律表の主要族および亜族IからIIIおよび主要族IVからVの金属の塩類、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、錫、

鉛、アンチモン、ビスマス、亜鉛および銀などの塩類であつてもよい。リチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウムおよび亜鉛の塩類が好適である。カリウム塩が特に好適である。

LiCl/KCl , ZnCl_2/KCl , KCl/NaCl/LiCl , MgCl_2/KCl , AlCl_3/KCl , $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{CrCl}_3/\text{NaCl/KCl}$, $\text{MnCl}_2/\text{NaCl}$, MnCl_2/KCl , $\text{MnCl}_2/\text{KCl/NaCl}$, $\text{MnCl}_2/\text{AlCl}_3$, $\text{MnCl}_2/\text{GaCl}_3$, $\text{MnCl}_2/\text{SnCl}_2$, $\text{MnCl}_2/\text{PbCl}_2$,

$\text{MnCl}_2/\text{ZnCl}_2$, $\text{FeCl}_3/\text{LiCl}$, $\text{FeCl}_3/\text{NaCl}$, FeCl_3/KCl , $\text{FeCl}_3/\text{CsCl}$, FeCl_3/KCl , $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$, $\text{FeCl}_3/\text{GaCl}_3$, $\text{FeCl}_3/\text{SnCl}_4$, $\text{FeCl}_3/\text{PbCl}_2$, $\text{FeCl}_3/\text{BiCl}_3$, $\text{FeCl}_3/\text{TiCl}_4$, $\text{FeCl}_3/\text{MoCl}_5$, $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2$, $\text{FeCl}_3/\text{NaCl/ZrCl}_4$, $\text{FeCl}_3/\text{KCl/ZrCl}_4$, $\text{FeCl}_3/\text{NaCl/WCl}_4$, $\text{CoCl}_2/\text{NaCl}$, CoCl_2/KCl , $\text{CoCl}_2/\text{GaCl}_3$, $\text{CoCl}_2/\text{SnCl}_2$, $\text{CoCl}_2/\text{PbCl}_2$, $\text{CoCl}_2/\text{ZnCl}_2$, CuCl/NaCl , CuCl/KCl , CuCl/RbCl , CuCl/CsCl , CuCl/AlCl_3 , CuCl/GaCl_3 , CuCl/InCl_3 , CuCl/TlCl , CuCl/SnCl_2 , CuCl/PbCl_2 , CuCl/BiCl_3 , CuCl/FeCl_3 , CuCl/AgCl , CuCl/ZnCl_2 , $\text{LaCl}_3/\text{FeCl}_2/\text{SnCl}_2$, NaCl/SnCl_2 , $\text{FeCl}_2/\text{SnCl}_2$ および NaCl/CaCl_2 .

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{CrCl}_3/\text{NaCl/KCl}$, MnCl_2/KCl , FeCl_3/KCl および CuCl/KCl .

【0021】の種類の混合物が好適である。

【0022】 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 FeCl_3/KCl および CuCl/KCl の種類の混合物が特に好適である。 KCl と CuCl の混合物が非常に特に好適である。

【0023】 V_2O_5 の如き金属酸化物を用いると、これらは、本発明に従う方法を実施している間に塩に変化する。

【0024】上記塩溶解物に適宜添加すべき助触媒は、例えば元素周期律表の亜族ⅠからⅦⅠⅠの金属塩および/または希土類の金属塩、例えばスカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金などの塩類、並びに希土類の

【0019】塩溶解物（助触媒なし）は例えば下記の種類の混合物である：

【0020】

【化1】

塩類、例えばセリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリウムなどの塩類、そしてトリウムおよびウランの塩類であつてもよい。ランタン、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、セリウム、プラセオジム、ネオジムおよびトリウムの塩類が好適である。ランタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セリウム、プラセオジムおよびネオジムの塩類が特に好適である。鉄および銅の塩類が非常に特に好適である。

【0025】助触媒含有混合物は例えば下記の種類の混合物である：

【0026】

【化2】

LiCl/KCl/FeCl_3 , $\text{LiCl/KCl/NdCl}_3/\text{PrCl}_3$, $\text{KCl/NaCl/LiCl/FeCl}_3$,
 $\text{KCl/NaCl/LiCl/NdCl}_3/\text{PrCl}_3$, $\text{MgCl}_2/\text{KCl/FeCl}_3$, $\text{MgCl}_2/\text{KCl/NdCl}_3/\text{PrCl}_3$,
 $\text{MgCl}_2/\text{KCl/LaCl}_3$, $\text{MgCl}_2/\text{KCl/CeCl}_3$, $\text{AlCl}_3/\text{KCl/FeCl}_3$, $\text{AlCl}_3/\text{KCl/NdCl}_3$,
 $\text{AlCl}_3/\text{KCl/PrCl}_3$, $\text{AlCl}_3/\text{KCl/NdCl}_3/\text{PrCl}_3$, $\text{AlCl}_3/\text{KCl/LaCl}_3$, $\text{AlCl}_3/\text{KCl/CeCl}_3$,
 $\text{AlCl}_3/\text{NaCl/FeCl}_3$, $\text{AlCl}_3/\text{NaCl/NdCl}_3$, $\text{AlCl}_3/\text{NaCl/PrCl}_3$, $\text{AlCl}_3/\text{NaCl/NdCl}_3/\text{PrCl}_3$,
 $\text{AlCl}_3/\text{NaCl/LaCl}_3$, $\text{AlCl}_3/\text{NaCl/CeCl}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{FeCl}_3$,
 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{CuCl}$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{LaCl}_3$,
 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{CeCl}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{NdCl}_3$,
 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{NdCl}_3/\text{PrCl}_3$, $\text{CrCl}_3/\text{NaCl/KCl/FeCl}_3$, $\text{MnCl}_2/\text{KCl/FeCl}_3$,
 $\text{MnCl}_2/\text{KCl/LaCl}_3$, $\text{MnCl}_2/\text{KCl/CeCl}_3$, $\text{MnCl}_2/\text{KCl/NdCl}_3/\text{PrCl}_3$,
 $\text{MnCl}_2/\text{AlCl}_3/\text{FeCl}_3$, $\text{MnCl}_2/\text{KCl/NaCl/FeCl}_3$, $\text{MnCl}_2/\text{SnCl}_2/\text{FeCl}_3$,
 $\text{MnCl}_2/\text{SnCl}_2/\text{LaCl}_3$, $\text{MnCl}_2/\text{SnCl}_2/\text{CeCl}_3$, $\text{MnCl}_2/\text{SnCl}_2/\text{NdCl}_3$, $\text{MnCl}_2/\text{SnCl}_2/\text{PrCl}_3$,
 $\text{MnCl}_2/\text{SnCl}_2/\text{NdCl}_3/\text{PrCl}_3$, $\text{FeCl}_3/\text{KCl/NdCl}_3/\text{PrCl}_3$, $\text{FeCl}_3/\text{LiCl/CuCl}$,
 $\text{FeCl}_3/\text{NaCl/CuCl}$, $\text{FeCl}_3/\text{KCl/CuCl}$, $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}$, $\text{FeCl}_3/\text{NaCl/ZrCl}_4$,
 $\text{CoCl}_2/\text{SnCl}_2/\text{FeCl}_3$, CuCl/KCl/FeCl_3 , $\text{CuCl/AlCl}_3/\text{FeCl}_3$, $\text{CuCl/BiCl}_3/\text{FeCl}_3$,
 CuCl/CsCl/FeCl_3 , CuCl/FeCl_3 , $\text{CuCl/SnCl}_2/\text{FeCl}_3$, $\text{CuCl/ZnCl}_2/\text{FeCl}_3$,
 $\text{CuCl/TiCl}_4/\text{FeCl}_3$, CuCl/KCl/NdCl_3 , CuCl/KCl/PrCl_3 , CuCl/KCl/LaCl_3 ,
 CuCl/KCl/CeCl_3 , $\text{CuCl/KCl/NdCl}_3/\text{PrCl}_3$, $\text{ZnCl}_2/\text{KCl/FeCl}_3$,
 $\text{ZnCl}_2/\text{KCl/NdCl}_3/\text{PrCl}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{FeCl}_3$, $\text{FeCl}_3/\text{KCl/NdCl}_3/\text{PrCl}_3$, CuCl/KCl/FeCl_3 ,
 $\text{CuCl/AlCl}_3/\text{FeCl}_3$, $\text{CuCl/BiCl}_3/\text{FeCl}_3$, CuCl/CsCl/FeCl_3 , CuCl/FeCl_3 ,
 $\text{CuCl/SnCl}_2/\text{FeCl}_3$, $\text{CuCl/ZnCl}_2/\text{FeCl}_3$, CuCl/KCl/NdCl_3 , CuCl/KCl/PrCl_3 ,
 CuCl/KCl/LaCl_3 , CuCl/KCl/CeCl_3 , $\text{CuCl/KCl/NdCl}_3/\text{PrCl}_3$, $\text{CeCl}_3/\text{NaCl/SnCl}_2$,
 $\text{CeCl}_3/\text{FeCl}_2/\text{SnCl}_2$ および $\text{NdCl}_3/\text{NaCl/CaCl}_2$.

【0027】の種類混合物が好適である。

【0028】 CuCl/KCl/FeCl_3 、 CuCl/KCl/NdCl_3 、 CuCl/KCl/PrCl_3 および $\text{CuCl/KCl/NdCl}_3/\text{PrCl}_3$ の混合物が特に好適である。 CuCl と KCl と FeCl_3 の混合物が非常に特に好適である。

【0029】この使用すべき塩溶融物に、適宜同時にまた、上記金属塩、上記融点降下を引き起こす塩および/または助触媒から成る群由来の成分を多数含めてもよい。助触媒もまた上記融点降下を引き起こす塩類で与えた定義に従うとすると、この場合、上記融点降下を引き起こす塩を個別に添加する必要性は絶対的でなく、この助触媒が両方の機能を果す。しかしながら、少なくとも1つの成分が金属塩で与えた定義に従い、少なくとも1つの成分が融点降下を引き起こす塩で与えた定義に従い、そして少なくとも1つの成分が助触媒で与えた定義に従う、少なくとも3種の異なる成分を含む塩溶融物を用いるのが好適である。

【0030】記述した塩溶融物成分の金属成分が複数の酸化状態を取り得る場合、例えばこの金属成分が鉄、銅またはバナジウムなどである場合、この金属成分はいず

30 れかの酸化状態または異なる酸化状態が混合した状態いずれかで使用可能である。本発明に従う方法を実施している間に酸化状態が変化する可能性もある。

【0031】本発明に従う方法で用いる、融点降下を引き起こす塩の量は、この溶融物全体を基準にして、0から99重量%の範囲、好適には10から90重量%の範囲であってもよく、この量は、非常に特に好適にはおよそ、この使用する成分の共融混合物が有する組成に相当する。

40 【0032】この塩溶融物内の助触媒濃度は、各場合とも塩溶融物全体を基準にして、例えば0から100モル%、好適には0.1から50モル%、特に好適には0.1から10モル%であってもよい。

【0033】この金属塩、融点降下を引き起こす塩、および適宜助触媒は、例えば直接的に塩として、例えばハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩またはピロ硫酸塩などとして使用可能である。また、金属塩の前駆体も使用可能であり、例えば本発明に従う方法を実施している間に金属塩に変化する金属酸化物、金属水酸化物または元素状金属などであってもよい。好適には塩化物を用いる。

50 【0034】幅広い範囲に渡って塩化水素と酸素の比率

を変化させることができる。例えば40:1から1:2.5の範囲でこの塩化水素と酸素のモル比を変化させることができる。この比率は好適には20:1から1:1.25の範囲、特に好適には8:1から1:0.5の範囲、非常に特に好適には5:1から1:0.3の範囲である。

【0035】塩化水素と酸素が入っている気体を連続相として反応ゾーンの中に導き、その中に該塩溶融物を分散させる。好適には、この連続相と塩溶融物を互いに向流で導き、接触時間を0.1から4秒の範囲にし、そしてこの操作を350から550℃で実施する。これを行うに適切な反応槽は、例えば充填反応槽、ジェット (jet) 反応槽、散水薄層 (trickling film) カラムおよびスプレータワー (spray towers) などである。

【0036】この反応で生じる気体は、例えば塩素を40から50重量%、塩化水素を30から40重量%、酸素を0.5から10重量%、水 (蒸気) を10から20重量%含む可能性があり、そして恐らくは連行不活性ガス、例えば窒素などを含むと共に恐らくは有機物を少量含むであろう。

【0037】この反応で生じる気体を冷却してそれから塩化水素と水を分離する前に、該塩溶融物の連行および/または揮発部分をそれから最初に除去するのが有利である。この目的で、例えばこの工程全体で生じる1種以上の凝縮相を用いて上記気体を洗浄してこの洗浄液を反応ゾーンに再循環させてもよい。

【0038】この反応ガスを、適宜塩溶融物の連行および/または揮発部分を除去した後、好適には急冷して300℃以下、好適には200℃以下、特に120から180℃の温度にする。この冷却は例えばスプレークーラーを用いて実施可能である。別法としてか或は追加的に、以前に凝縮させた塩酸水に適宜新しい水を添加したものを充填した吸収タワー内で上記反応ガスを冷却することにより、塩化水素と水を一緒に凝縮させてもよい。

【0039】その生じる塩酸水の濃度を幅広い範囲内で変化させることができ、これは本分野の技術者にとって何ら問題にならない。好適には、35から37重量%濃度の塩酸水 (いわゆる濃塩酸) を得るようにする。その後、これを濃塩酸水の使用が知られている如何なる所望目的で使用してもよい。更に使用する前に、本質的に知られている浄化、例えば不活性ガス (例えば空気など) を吹き込みそして/または不純物を吸収させる (例えば活性炭などに) ことなどによる浄化を実施することができる。このようにして、例えば残存塩素および/または存在する有機物中の塩素を除去することができる。このようにすることで、本発明に従う方法に供給する塩化水素の例えば5から15重量%を高純度の好適には濃縮された塩酸水として得ることができる。

【0040】別の様式でもまたその分離した塩酸水を使

用することができる。このように、例えば、最初に分離した塩酸水に濃硫酸を添加することでそれから水を除去することができる。次に、その結果として生じる好適には未浄化の塩化水素ガスを本発明に従う方法の反応ゾーンに再循環させることができる。この場合の反応水は多少希釈された硫酸として生じる。これは公知様式で使用可能であるか或はこれを濃縮してもよく、このように、反応水をそのまま得ることができる。

【0041】冷却して塩化水素および水を分離した後残存する気体流れは、本質的に、反応ゾーン内で生じる塩素、未反応の酸素、塩化水素および蒸気の残存部分、そして恐らくは不活性ガスおよび/または恐らくは少量の有機物を含む。

【0042】この気体流れから塩素を分離するに先立って最初に残存蒸気を除去する。濃硫酸を添加することでこれを達成する。その結果として生じる一般的には若干のみ希釈された硫酸は、適宜濃縮後、本発明に従う方法の異なる地点で更に使用可能であるか、或は別の (公知) 様式、例えば肥料の製造などで使用可能である。

【0043】この残存蒸気を非常に高い度合で除去した気体流れは例えば塩素を60から97重量%含み、これをここで2から10バールに圧縮する。この圧縮は単一段階または多数段階で実施可能である。好適には2段階を用いる。適切な圧縮装置は、例えばピストン圧縮装置、回転圧縮装置およびスクルー圧縮装置などである。この圧縮後の気体混合物を、塩素が液化するまで冷却する。適切な温度は、例えば圧力が10バールの場合34℃以下であり、圧力が2バールの場合-20℃以下である。他の圧力の場合に適切な温度は、上記値を用いた補外法で決定可能である。このようにして塩素を液状形態で入手し、これを適宜更に浄化した後、液状形態で用いるか、或は気化させた後、塩化ナトリウムの電気分解で得られる塩素と同様に用いることができる。好適には、有機化合物の塩素化およびホスゲン化でこの塩素を用いる。この分離した塩素を更に気体形態で用いる場合、液状形態で分離した塩素の中に貯蔵されている冷気を何らかの冷却目的で使用することも可能である。

【0044】塩素を分離した後に残存する気体は一般に本質的に酸素を含み、そして少量の塩素および塩化水素に加えて、恐らくは不活性ガスおよび/または恐らくは少量の有機物、通常塩素化された有機物を含む。この気体全体または一部を本発明に従う方法の反応ゾーンに再循環させる。特に、本発明に従う方法を比較的長時間実施する場合、この気体のいくらかのみを再循環させてその残りを排出させるのが有利である。このようにして、この反応系内に不活性ガスと有機物が蓄積するのを回避する。環境汚染成分、例えば塩素、塩化水素および恐らくは有機不純物、特に塩素化された有機不純物などは、吸収および/または吸着でこの気体の排出部分から分離すべきである。この吸収は例えば水またはアルカリ水を

用いることで実施可能であり、そして吸着は例えばシリカゲル、酸化アルミニウムおよび／または活性炭などを用いることで実施可能である。好適には、再生可能な活性炭を用いる。

【0045】本発明に従う方法は驚くべき利点を数多く有する。このように、連続的に均一な活性を示す反応ゾーンの中で反応を実施することができ、この反応で常に復活する塩溶融物表面を利用することができ、この溶融物の条件および気体流れを実質的に自由に選択することができ、高い変換率および高い空間時間収率を達成することができ、そして必要とされる塩溶融物の量が比較的少量のみであると共に必要とされる装置も比較的小型である。更に、この反応はエネルギーを外側から供給することなく連続反応条件下で実施可能であり、反応槽の長期安定性に関する問題がなく、反応水を濃塩酸水の形態で分離することができ、反応ガス中の塩素濃度が高く、そして外部溶媒を用いることなく圧縮で塩素を分離してこれの液化を行うことができるといった利点がある。

【0046】

【実施例】

実施例1

装置を連続的に運転する場合、370℃の散水薄層反応槽の中で塩溶融物の存在下1時間毎に塩化水素を3900g、酸素を854g、塩素を211gおよび窒素を192g含む気体混合物を反応させた。この塩溶融物は塩化カリウムと二塩化銅(II)との共融混合物を9000g含んでいた。この反応では、この塩溶融物を、原料ガス流れを利用して空気力学的に、充填床の上に位置している貯蔵容器の中に時々輸送しそして連続的に計量してこの充填床の上に送り込んだ。この充填床の直径は40mmであった。この予め370℃に加熱した原料ガス混合物を上記充填床の中に底から上に向かって通した。この反応槽を出る生成物である熱ガス混合物は780gの塩化水素、160gの酸素、3245gの塩素、780gの水および192gの窒素で構成されていた。これを、34重量%濃度の塩酸水を408g用いたスプレークーラーの中で150℃に冷却し、そして下流に位置している吸収用タワーの中で、生じて来た反応水と未反応の塩化水素を34重量%濃度の塩酸水の形態で分離した。このようにして、397gの塩化水素、769gの水および9gの塩素を分離した。残存している反応ガスを乾燥用タワーの中に入れて(1時間毎に383gの塩化水素、160gの酸素、3236gの塩素および192gの窒素)、濃硫酸で乾燥させた後、6バールに圧縮して-10℃に冷却した。その結果として塩素が液状状態で2308g得られ、これは更に塩化水素を溶解している形態で91g含んでいた。この気体の未凝縮部分を-25℃で運転する2番目の凝縮段階に導き、ここで更に576gの塩素および更に41gの塩化水素を液状状態で

分離する。

【0047】この凝縮しなかった残存ガスから、塩化水素が100g、酸素が63g、塩素が141gおよび窒素が75g入っている部分流れを排出させた。その残りの気体流れをこの反応槽に再循環させた(1時間毎に150gの塩化水素、94gの酸素、211gの塩素および112gの窒素)。

【0048】実施例2

連続運転の散水薄層反応槽の中で、実施例1に記述した塩溶融物の存在下1時間毎に塩化水素を5967g、酸素を888g、塩素を248g、蒸気を124gおよび窒素を154g含む気体混合物(予め480℃に加熱した)を480℃で反応させた。この反応槽を出る生成物である熱ガス混合物は1時間当たり2586gの塩化水素、137gの酸素、3536gの塩素、970gの水および154gの窒素で構成されていた。これを、29重量%濃度の塩酸水を用いたスプレークーラーの中で150℃に冷却し、そして下流に位置している吸収用タワーの中で、生じて来た反応水と未反応の塩化水素を29重量%濃度の塩酸水の形態で分離した。この分離した量は、334gの塩化水素および830gの水であった。実施例1に記述したのと同様にこの操作を更に実施した。塩化水素を31gおよび酸素を8g含む液状塩素が全体で3284g得られた。凝縮しなかったガスから、1時間毎に、塩化水素が1g、酸素が64g、塩素が87gおよび窒素が72g入っている部分流れを排出させた。その残存ガスをこの反応槽に再循環させた。

【0049】実施例3

連続運転の散水薄層反応槽の中で、実施例1に記述した如く、塩溶融物の存在下1時間毎に塩化水素を326gおよび酸素を71g含む気体混合物(予め480℃に加熱した)を480℃で反応させた。この塩溶融物を塩化カリウムが1174gで塩化銅(I)が1001gで塩化銅(II)が2255gで塩化ネオジム水化物が600gの混合物で構成させた。この溶融物を1時間当たり25リットルの量で計量して、ラシヒリングを充填したカラム(d=50mm; h=70mm)の中に通し、これに上記原料ガスを向流で流すことでこれらを反応させた。この反応槽を出る生成物であるガス混合物は1時間当たり218gの塩化水素、47.2gの酸素、104gの塩素および26.5gの蒸気で構成されていた。実施例1に記述したのと同様に、この生成物ガスを、塩酸水を用いたスプレークーラーの中で150℃に冷却し、そして吸収用タワーの中で反応水を塩酸水として分離し、この生成物ガスを濃硫酸で乾燥させた後、6バールに圧縮して-10℃に冷却することにより、塩素を液状形態で取り出した。

【0050】実施例4

連続運転の散水薄層反応槽の中で、実施例1に記述した如く、塩溶融物の存在下1時間毎に塩化水素を81.5

g および酸素を17.8g含む気体混合物(予め480℃に加熱した)を480℃で反応させた。この塩溶融物を塩化カリウムが1174gで塩化銅(I)が1001gで塩化銅(II)が2255gで塩化ネオジム水化物が600gの混合物で構成させた。この溶融物を1時間当たり25リットルの量で計量して、ラシヒリングを充填したカラム(d=50mm; h=70mm)の中を通し、これに上記原料ガスを向流で流すことでこれらを反応させた。この反応槽を出る生成物であるガス混合物は1時間当たり27.3gの塩化水素、5.9gの酸素、52.6gの塩素および13.3gの蒸気で構成されていた。実施例1に記述したのと同様に、この生成物ガスを、塩酸水を用いたスプレークーラーの中で150℃に冷却し、そして吸収用タワーの中で反応水を塩酸水として分離し、この生成物ガスを濃硫酸で乾燥させた後、6バールに圧縮して-10℃に冷却することにより、塩素を液状形態で取り出した。

【0051】実施例5

連続運転の散水薄層反応槽の中で、実施例1に記述した如く、塩溶融物の存在下1時間毎に塩化水素を407.5gおよび酸素を85.2g含む気体混合物(予め480℃に加熱した)を450℃で反応させた。この塩溶融物を塩化カリウムが1174gで塩化銅(I)が1001gで塩化銅(II)が2255gの混合物で構成させた。この溶融物を1時間当たり20.6リットルの量で計量して、ラシヒリングを充填したカラム(d=50mm; h=70mm)の中を通し、これに上記原料ガスを向流で流すことでこれらを反応させた。この反応槽を出る生成物であるガス混合物は1時間当たり361.7gの塩化水素、75.6gの酸素、44.3gの塩素および11.2gの蒸気で構成されていた。実施例1に記述したのと同様に、この生成物ガスを、塩酸水を用いたスプレークーラーの中で150℃に冷却し、そして吸収用タワーの中で反応水を塩酸水として分離し、この生成物ガスを濃硫酸で乾燥させた後、6バールに圧縮して-10℃に冷却することにより、塩素を液状形態で取り出した。

【0052】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0053】1. 塩溶融物の存在下で酸素を用いて塩化水素の酸化を生じさせる方法であって、
 - 金属塩類、融点降下を引き起こす塩類および適宜助

触媒を含む塩溶融物を用い、

- 300から600℃の範囲の温度を用い、
 - 接触時間が0.01から100秒になるように、塩化水素と酸素を含む気体の中に該塩溶融物を分散させ、
 - その反応ガスを冷却しそしてこの反応混合物から塩化水素および水を分離し、
 - 硫酸を用いて、その水の大部分および塩化水素のいくらかを取り除いた反応ガスから残存水を除去した後、
 - その本質的に塩素と塩化水素と酸素が入っている気体混合物を2から10バールに圧縮し、冷却することで塩素を液化させ、そして適宜さらなる浄化を受けさせた後、分離し、そして
 - その残存している本質的に酸素を含む気体の全体または一部を反応ゾーンに再循環させる、
- ことを特徴とする方法。

【0054】2. その塩素を分離した後存在している酸素含有ガスを部分的にのみ該反応ゾーンに再循環させ、そしてこのガスの残りから、凝縮しなかった塩素、塩化水素および恐らくは有機不純物部分を吸収および/または吸着で分離することを特徴とする第1項記載の方法。

【0055】3. 塩化カリウムと塩化銅(I)の混合物を含む塩溶融物を用い、該操作を350から550℃で実施し、そして該反応ガスを300℃以下の温度に冷却して塩化水素および水を分離することを特徴とする第1および2項記載の方法。

【0056】4. 塩化カリウム、塩化銅(I)および塩化鉄(III)を含む塩溶融物を用いることを特徴とする第1から3項記載の方法。

【0057】5. 塩化カリウム、塩化銅(I)、三塩化ネオジムおよび適宜三塩化プラセオジムを含む塩溶融物を用いることを特徴とする第1から4項記載の方法。

【0058】6. 散水薄層反応槽内で該塩溶融物を塩化水素および酸素と反応させることを特徴とする第1から5項記載の方法。

【0059】7. ジェット反応槽内で該塩溶融物を塩化水素および酸素と反応させることを特徴とする第1から5項記載の方法。

【0060】8. スプレータワー内で該塩溶融物を塩化水素および酸素と反応させることを特徴とする第1から5項記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 ヘルムート・ヘルレ
 ドイツ51375レーフェルクーゼン・トーマ
 スーモルスーシュトラッセ2

(72)発明者 フランツ・ドルフ・ミンツ
 ドイツ41542ドルマゲン・ハンスーザクス
 -シュトラッセ14

(72)発明者 ヘルムート・バルトマン
ドイツ51373レーフェルクーゼン・ヘンリ
ーティービーベティンガー・シュトラ
ーセ15

(72)発明者 ヘルムート・ユダト
ドイツ40764ランゲンフェルト・オスカル
ーエルプスレー・シュトラーセ44アー

(72)発明者 ツオルタン・クリクスファルシー
ドイツ51375レーフェルクーゼン・フラン
ツ・マルクー・シュトラーセ32

(72)発明者 ゲルハルト・ビーヘルス
ドイツ51381レーフェルクーゼン・アウフ
デムブルフ33